高性能ピッチ系炭素繊維の特性と その先進複合材料への展開

佐藤 公隆
富岡 紀夫

1. はじめに

炭素繊維 (carbon fiber) には、その原料の相違からくる PAN (polyacrylonitrile) 系を始め、ピッチ (pitch) 系、レーヨン系、気相成長系 (ウイスキー) などの種類があるが、その繊維特性にはかなり大きな差異が認められており、その特徴を生かした使い分けが今後とも展開の焦点になるように思われる。

PAN 系炭素繊維については進藤¹⁾の発明をもとに工業化が図られ、1970年代はじめにまず釣竿で商品化され、続いてゴルフシャフト、テニスラケットと利用が進んできており、すでに20年に及ぶ事業展開の歴史を持っている。その間、米国における軍需用途の拡大とともに大型旅客機の主要構造材料やブレーキ材料としても利用されるようになり、先進複合材料 (advanced composite materials) の中心的素材として構造材料の軽量化、高性能化に多大の寄与をしていることは周知の事実である。このような用途展開につれて、20年前は世界で5t程度しかなかった需要が10年後には1,000tを越え、現在7,000tレベルに到達している。

一方、ピッチ系炭素繊維 (pitch-based carbon fiber) の場合は、大谷^{2,3)}にその基本技術のルーツを見出すことができるが、従来から短繊維では呉羽化学 (日本) で、また長繊維では Amoco Performance Products 社 (米国) で事業化されている。それにもかかわらず、近年、特に日本においてその特性高度化に焦点を合わせた研究開発が鋭意進められていること⁴⁻¹⁴⁾は注目すべき動きであって、その背景として、①保有資源の有効活用 (原料ピッチ) や、②経営多角化 (新素材分野への参入) などの企業方

針があったように思われる。しかしながら、最近に至って開発企業はかなり絞り込まれてきており、その理由として「技術の優位性、差別化」や「多額の開発投資に見合う市場性の有無への見極め」などの支配要因があることが挙げられる。

特に、長繊維の高性能化に焦点を合わせて比較的熱心に事業化に取り組んでいる日本の数社は期せずしていずれも10年前後の開発歴を持っているので、現状ではかなり高度の技術を蓄積するに至っている。例えば、引張特性でみると先行する Amoco P-75 S (引張強度 $\sim 225 \text{ kgf/mm}^2$) に比較して、日本ではすでに $\sim 380 \text{ kgf/mm}^2$ (新日鐵 “エスカイノス” NT-50 など) 以上の高強度化への製法を確立しており、PAN 系を始め競合する多くの繊維材料と比較しても優れた特徴と魅力を持つ素材であるが、繊維の高性能高強度化や用途開拓を含めてまだまだこれからの進歩に待つところも多い。

本稿では、この新しい高性能ピッチ系炭素繊維を中心に、繊維の製法と特性、先進複合材料への展開について紹介するとともに、材料としての信頼性評価や繊維機械への期待も含めて今後への期待と課題についても言及してみたい。

2. 繊維の製法と特性

2.1 繊維の製法と高強度化

ピッチ系炭素繊維の原料ピッチとしては、光学的等方性ピッチと光学的異方性 (メソフェース) ピッチとがある。いずれもコールタールや石油の接触分解残油などの重質油が素原料であるが、化学的処理、濾過、熱処理などの操作を通して紡糸性の優れ

K. Sato, 新日本製鐵(株)先端技術研究所, 現在(株)日鐵テクノリサーチ

T. Tomioka, 新日本製鐵(株)先端技術研究所, 現在東北協和カーボン(株)

表 1 ピッチ系炭素繊維の製造に用いられる原料ピッチ特性の例

	石油系 ピッチ A	石炭系 ピッチ A	石炭系 ピッチ B	石炭系 ピッチ C	合成系 ピッチ A	合成系 ピッチ B
a. 軟化点[℃]	250	304	308	299	257	265
b. T I [%]	58	81	86	95	43	74
c. C [%]	93.9	94.9	94.2	95.2	94.4	95.3
d. N [%]	0.2	0.68	1.05	0.89	<0.1	<0.1
e. S [%]	0.7	0.16	0.28	0.15	<0.01	0.16
f. H/C	0.59	0.47	0.50	0.48	0.75	0.63

〔注〕TI : toluene insoluble

たピッチに改質，精製したものである．この原料ピッチの特性の例を示すと表 1 のようになり，一定の特性を有するものではなく，どの特性値をみてもピッチ間にかなりの差異が認められる．

ピッチ系炭素繊維の製造は，まずピッチの改質，精製に始まり，それを溶融紡糸（ノズルのホール数は，例えば500～3,000）によりピッチ繊維（pitch fiber）とし，続いて不融化処理を経て炭化処理（～1,200℃）さらには黒鉛化処理（2,000℃ 以上）によって炭素繊維（carbon fiber）となる^{4,15）}．なお，光学的等方性ピッチの場合は汎用炭素繊維（general purpose carbon fiber）となり，一方，光学的異方性ピッチは高性能炭素繊維（high performance carbon fiber）として，基本的に異なる繊維特性を持つことになる．

ピッチ系炭素繊維は，このように化学反応，紡糸，高温炉などの異種工学により融合，集大成された総合技術の結晶といえるが，特にピッチ改質，紡糸および不融化の各技術は繊維特性に顕著で微妙な影響

を与える．例えば，高強度化を図る場合の技術ポイントとしては，次の諸点が挙げられる^{4,5）}．

- (a) 紡糸性がよく，紡糸によって欠陥が生じることのないピッチの製造
- (b) 紡糸における分子配向制御による黒鉛繊維結晶構造制御
- (c) 不融化レベル制御による結晶配列および繊維物性の制御

2.2 繊維の構造と特性

炭素の同素体として，黒鉛のほかダイヤモンドや最近ではサッカーボール型炭素分子 C₆₀^{16）} などが知られている．ダイヤモンド（密度：3.51 g/cm³）は立方晶系で，その炭素原子は SP³ 混成軌道を持つ四方炭素であるのに対して，黒鉛（密度：2.26 g/cm³）は六方晶系で，SP² 混成軌道を持つ三方炭素から構成されている．

炭素繊維の構造は，黒鉛に近似して図 1 に示すように，ベンゼン骨核をベースとする縮合多環平面が

図 1 黒鉛と炭素繊維の分子構造における近似配向 (Edie¹⁷⁾)

繊維軸方向に並び、ある間隔 (d_{002}) で配列した層状構造を形成している¹⁷⁾。黒鉛化が進めば進むほど、すなわち、引張弾性率が高いほど、この面間隔 d_{002} は小さくなり理想黒鉛の値である 0.335 nm に限りなく近くなる。この層状構造は、実際にはこのように整然と配列されてはおらず、曲がったり、中断していたり、繊維軸からずれていたたりする。また、炭

図2 炭素繊維の微視的構造モデル
(新日鐵研究陣の作成による。佐藤¹⁹⁾)

素繊維の微細構造をモデル的に示すと、例えば図2のようになっており、各構造因子の値はピッチ系とPAN系とでかなり相違があることが認められる^{13,14)}。この相違は、破壊特性などの繊維の力学的特性に極めて重要な影響を与えることになる。

ピッチ系炭素繊維の引張特性についてPAN系の場合とそれぞれの傾向を比較した例を図3に、またピッチ系における主な技術レベルを図4¹²⁾に示す。

黒鉛結晶の網平面方向での引張強度の理論値は 18 tf/mm² レベルである¹⁸⁾が、炭素繊維の場合は構造敏感性材料であり、その引張強度はマクロ欠陥によって支配制約されることから、繊維組織に固有の強さは、ピッチ系で 700 kgf/mm² レベル¹⁹⁾、PAN系で 900 ~ 1,000 kgf/mm²²⁰⁾と推定されている。

PAN系の引張強度が約20年前は 230 kgf/mm² であった²¹⁾ことと比較すると、特に、高強度ピッチ系炭素繊維は、比較的最近になって日本で萌芽し育てられてきた技術であるだけにまだまだこれから進歩に期待されるところが大きいといえる。筆者は、ピッチ系で例えば引張強度 500 kgf/mm²、引張弾性率 50 tf/mm² で伸び 1% レベルの特徴のある繊維

図3 ピッチ系およびPAN系炭素繊維の特徴を示す引張特性の相関

図4 主なピッチ系炭素繊維の引張特性の比較(佐藤¹³⁾)

の実現もそう遠いことではないと考えている。

2.3 PAN系との相違

ピッチ系炭素繊維は、いまなお開発途上にあるものの、PAN系と比較して技術的にも繊維物性でも、また用途展開においても共通する部分もあるが、かなり相違する点もあり、同一素材とみなせないことも多い。ピッチ系炭素繊維の特性について、PAN系と比較したものを表2に示す^{13,14)}。また、ピッチ系は力学特性に限らず多くの異なった特徴を持ってお

り、例えば密度、熱、電磁気、耐酸化などについても興味深い傾向が認められる⁵⁾。

繊維の密度特性を例にとると、図5に示すように原料によってかなり異なった相違がある²²⁾。すなわち、ピッチ系では、引張弾性率が高くなるにつれて理想黒鉛の2.26 g/cm³に接近した値をとるが、PAN系の場合は50～60 tf/mm²の高弾性率繊維であっても比較的低いレベルの値になっていることが分かる。

しかしながら、ピッチ系とPAN系は両者の技術

表2 ピッチ系およびPAN系炭素繊維の主な特性の比較(佐藤ら¹⁴⁾)

	ピッチ系	PAN系
a. 引張強度	・比較的低い (<380kgf/mm ² 程度)	・高い(360～720 kgf/mm ²)
b. 引張弾性率	・比較的低温処理で、 高いものを容易につく れる(0.5～80tf/mm ²)	・比較的低い。高弾性率 の発現にはより高温が 必要(24～40tf/mm ² ; 50tf/mm ² 以上は特殊 グレード)
c. 繊維径	・やや太い (9～10μmφ)	・細い(5～7μmφ)
d. 密度	・比較的高い (2.0g/cm ³ 程度)	・比較的低い (1.8g/cm ³ 程度)
e. フィラ メントの数	・500～4000/ストランド (一部合糸している 場合がある)	・1000～12,000/ストラ ンド(特殊グレードと して12K以上もある)

図5 炭素繊維の密度特性とその原料依存性

的進歩に伴って、繊維物性の上で競合が目につくようになってきている。その様子を引張弾性率を中心にまとめると図6に示すようになる。すなわち、PAN系の引張弾性率製造範囲は従来24～60 tf/mm^2 であったが、最近に至って、東邦レーヨンが「LM-16」²³⁾(引張強度320 kgf/mm^2 ; 引張弾性率16 tf/mm^2)を、また東レが「M65J」²⁴⁾(引張強度370 kg/mm^2 ; 引張弾性率65 tf/mm^2)をそれぞれ上市している。一方、製造技術面からみると、黒鉛化工程は通常2,000～3,000℃という超高温で処理されるが、ピッチ系とPAN系で同じ引張弾性率の繊維を焼成しようとする場合、PAN系の方が数100℃高い温度を必要とされる。これがエネルギーコストとして影響するため、高弾性率繊維ではピッチ系の方がより安価に供給できることになる。

従って、今後、ピッチ系とPAN系とは、その品質特性、コスト、さらに市場ニーズなどに呼応して次第に使い分け、すみ分け、そして相互差別化がより明確になっていくものと思われる。

3. 先進複合材料への展開

3.1 産業界における材料転換への動き

いわゆる材料革命が、主としてその軽量化と高機能化の観点から叫ばれて久しいが、ここへきて従来から進んでいる航空・宇宙分野やスポーツ・レジャー用品分野に限らず、広く鉄道、自動車、船舶、あ

図6 ピッチ系およびPAN系炭素繊維の引張特性とすみ分け
(NT:新日鉄, P:Amoco, T, M:東レ, LM:東邦レーヨンの各グレード)

表3 炭素繊維強化複合材料に期待される新しい産業用途の例(佐藤ら^{1,4)})

	産業分野	社会的背景	期待用途例
構造材料	a. 鉄道	・高速化(スーパーひかり, リニアモーターカーなど)に対応した車体を始めとした軽量化.	・車体, 先頭構体流線化, 台車枠, 超伝導磁石断熱荷重支持材など.
	b. 自動車	・CAFE (corporate average fuel economy) 規制に対応した燃費向上. リサイクルへの対応. 快適性向上.	・ボディ, エンジン, 足まわり部材(プロペラシャフト, など)
	c. 航空機・宇宙	・民間航空機の燃費改善のための軽量化. オリエントエクスプレス, 宇宙住環境などに対する軽量超耐熱構造材料.	・二次構造材, 内装部品関連. アラミド繊維/ガラス繊維の代替, など. C/Cコンポジット, ボロン・カーボン系複合材料の適用性.
	d. 海洋船舶	・海洋開発にとって, 耐食性, 高強度, 耐久性の優れた複合材料への期待大. トラック代替輸送への高速(貨物)艇化(テクノスーパーライナー)などへの活発な動き.	・海上空港, 海上都市, 洋上下水処理場などの実現. 船舶構造材料など.
	e. 土木建築	・労働者不足, 特殊環境下(高所, 地下, 海洋など)での作業増大, 工期短縮による費用削減などのための材料軽量化, 高強度化など.	・超々高層建築柔構造物, 橋梁構造物, エネルギー備蓄のための地下空間の開発, 地盤補強材(ジオテキスタイル)など. カーテンウォール, CFRP ケーブル, ロックボルトなどとしての活用.
機能材料	f. エネルギー・原子力	・燃料電池の低コスト化, 耐久性向上. ウラン濃縮用遠心分離機回転胴材料の高比強度化. 軽水炉安定技術の高度化への熱劣化, 信頼性などの向上.	・電極材料としての多孔質炭素繊維. 遠心分離回転胴のCFRP化. 軽水炉用材料としてのC/Cコンポジットの適用.
	g. 医療	・生体機能代替材料の機能向上診断用機器の高感度化, 小型化.	・人工筋肉, 人工骨, 関節, 人工歯根のCFRP化. 診断用機器, 介護ロボットなどのCFRP化.
	h. 余暇(スポーツ)	・高機能化(高フィーリング化)のための比強度, 比弾性率の向上. 人体保護, 長寿命化.	・釣竿, ゴルフクラブ, テニスラケット, など.

るいは土木・建築などの産業用構造材料について転換期を迎えつつあるといっても過言ではない。

この材料転換への動きは、表3に示すような産業界の状況から如実に受け止められる¹⁰⁾。特に、構造材料については、剛性指向の観点から高弾性率繊維での設計が必要であり、そこへのピッチ系炭素繊維

の新しい用途展開が期待されている。

3.2 複合材料とその特性

ピッチ系炭素繊維で強化した複合材料 (pitch-based carbon fiber reinforced composite materials) としては、マトリックスがプラスチックの場

表4 ピッチ系およびPAN炭素繊維のCFRP特性の比較(佐藤ら¹⁴⁾)

		新日鐵			日本石油			東燃		三菱化成				東レ		
		NT-20	NT-50	NT-60	E4025 (XN-40)	E5025 (XN-50)	E7025 (XN-70)	FT500	FT700	K-134	K-135	K-137	K-139	トレカ T300	M40	M46J
CF 物 性	フィラメント数/ストランド	3000			1000/2000/4000			3000						6000		
	引張強度 kgf/mm ²	350	380	370	360	360	360	300	330	220	260	265	280	360	280	430
	引張弾性率10 ³ kgf/mm ²	20	50	60	40	50	70	50	70	50	55	65	75	23.5	40.0	46.0
	破断伸度 %	1.75	0.76	0.62	0.9	0.7	0.5	0.6	0.5	0.42	0.5	0.4	0.4	1.5	0.6	1.0
	繊維径 μm	10.0	9.5	9.5	10	10	10	10	10					7	6.5	5
	織度 g/km	470	455	450	150/600	150/600	150/600	510	520							223
	密度 g/cm ³	1.98	2.08	2.12	2.12	2.14	2.16	2.14	2.16	2.10	2.10	2.12	2.13	1.76	1.81	1.84
	体積固有抵抗 μΩ・m	13	8	7	8	7	4	8	5					20	8	8
	0°線膨張率10 ⁻⁶ /K	-0.5	-1.5	-1.5	-1.2	-1.3	-1.4	-1.0	-1.5	-1.0			-1.2	-0.7	-1.2	
	0°熱伝導率 J/cm・s・K	0.1	1.5	1.8	1	1.5	2.1	1.5	3.6	0.7			1.1	0.06	0.8	
コ ン ポ ジ ッ ト 物 性	0°引張強度 kgf/mm ²	200	215	210	150	150	160	128	142	112	126	133	140	180	125	225
	弾性率10 ³ kgf/mm ²	12	30	36	23	29	40	29.2	39.2	30	33	39	44	14.0	21.5	26.0
	破断伸度 %				0.6	0.5	0.4	0.40	0.34	0.34	0.34	0.33	0.30	1.3	0.6	0.9
	90°引張強度 kgf/mm ²				4.0	3.5	2.5	5.4	4.81	3.7	3.1	2.9	3.1			
	弾性率10 ³ kgf/mm ²				0.8	0.8	0.7	0.62	0.58	0.7	0.7	0.7	0.6			
	破断伸度 %				0.6	0.6	0.4	0.92	0.88	0.5	0.44	0.41	0.45			
	0°曲げ強度 kgf/mm ²	170	110	95	90	80	60	82.8	66.5					170	120	145
	弾性率10 ³ kgf/mm ²	11	24	29	17	21	31	22.3	31.6					14.0	19.5	23.5
	破断伸度 %				0.6	0.5	0.4									
	0°圧縮強度 kgf/mm ²	71	55	50	50	45	35	40.6	39.8	50	50	43	41	170	120	130
	弾性率10 ³ kgf/mm ²	11	24	30	20	25	40	22.3	35.4	25	28	34	40			
	破断伸度 %							0.23	0.12							
	層間剪断強度kgf/mm ² (ILLS)	10.2	9.5	9.5	7.8	7.0	6.0	7.9	7.8	7	7.7	7.7	4.9	10	8	9
規 格		エポキシ レジン含有率 製品厚み						エポキシ TX167 33~31Wt. %		Fiberite 934 エポキシ				#2500		

[注] 上記データは、次の資料から引用した。

- 新日鐵 (Eskainos) : カタログデータ (1992.2)
- 日本石油 (Granoc) : 日石レビュー, 32, No.5, 197 (1990). CFヤーンのデータのみ1992カタログ
- 東燃 (Forca): カタログデータ.

- 三菱化成 (Dialead) : CFヤーンはカタログデータ.
プリプレグ物性はDialead Typical Properties
(RP-701-01-1/2)
- 東レ (Torayca) : カタログデータ. 圧縮特性は
Proc, 34th Intern, SAMPE Sym, p. 2579 (1989).

合 (CFRP, CFRTP) を始め、セラミック (CFRC), セメント (CFRC), 炭素 (C/C コンポジット), 金属 (CFRM) などがあり, それに至る繊維一次加工製品としては, すでにペーパー, フェルト, 組紐を始め, 2 軸〜3 軸織物, 立体織物, 金属および樹脂被覆炭素繊維, さらに樹脂コンパウンド, 樹脂ブリプレグなどが開発されて, 特にピッチ系の特徴を生かした構造材料や機能材料への用途開拓が熱心に進められている。

これらの複合材料特性の一例として, ピッチ系と PAN 系のいくつかの CFRP (平板) について力学特性を表 4 に示す¹⁴⁾。ピッチ系の場合でも 90% 以上の発現率があるものもあり, 引張や曲げ特性, ILSS (interlaminar shearing strength) などにも特徴があるが, 一方ピッチ系の中でも数値にかなりの差異があることが認められる。

CFRP の特性に影響を与える因子としては,

- (a) 強化繊維の材質, 形態, 表面処理法
- (b) 樹脂の種類, 組成, 性状
- (c) 強化繊維の構成, 積層方向, 含有量
- (d) 充てん材の種類, 含有量
- (e) 成形方法, 成形条件
- (f) 試験方法, 試験条件

などが指摘されている²⁵⁾が, 特に高性能高強度ピッチ系炭素繊維の場合, 比較的新しい技術であることから, 上記の特性影響因子については, PAN 系と比較して, まだ十分に検討されているとはいえない。

例えば, ピッチ系では紡糸ノズルの設計に関連して多孔紡糸に制約があることから, 紡糸後の合糸が余儀なくされており, 表 4 の数値の差異はこの紡糸ないし合糸の技術がかなり影響しているのではないかと推察される。

また, 特に圧縮強度については図 7 に示すような傾向があり, ピッチ系と比較して PAN 系の方が一般に高値を示し (高弾性率系よりむしろ高強度系の方がよい), ピッチ系の中でも企業間でかなりの差異が認められる⁵⁾。

3.3 先進複合材料への展開状況

ピッチ系炭素繊維で先行している米国における市場は, 従来から宇宙向けなどの軍需用 (CFRM, ノーズコーンなど) と民間航空機や軍用機のブレーキライニング向けに 200 t/年程度供給されているが, 今後は特に高弾性率品がさらに高性能化し, かつ安価になるにつれて, 構造材料を中心とする一般産業分野への需要が期待されており, 特に日本においてはすでに輸送・建装などの分野で動きが活発化している。

ピッチ系炭素繊維の用途開発例として, 最近話題になっているものを表 5 に示す¹⁴⁾。これまでのところ土木・建築やスポーツ・レジャーなどの分野が主体となっているが, さらに話題性が大きく, ピッチ系炭素繊維の使用が大量に期待されるプロジェクトとして, 次のようなものが知られている。

- (a) フランス革命二百年記念日仏友好モニュメント²⁶⁾: 兵庫県淡路島公園に 1998 年の完工予定で建設されるもので, 炭素繊維とガラスを中心に構成される高さ 80 m, 幅 30 m, 長さ 300 m の大型構造物
- (b) ジブラルタル (Gibraltar) 海峡の CFRP 製ワイヤによる架橋²⁷⁾: まだ試算の域をでていないが, 夢と話題性のある大テーマ。橋梁部 16.2 km の架橋に, 数百本の CFRP 製ワイヤを束ねて用いるもので, 1 本のワイヤは直径 6 mm で 50 万本の炭素繊維で構成する設計

なお, Segal²⁸⁾ が最近発表したピッチ系も含む炭素繊維の需要予測データによると, 航空・宇宙分野は相変わらず伸びるが, スポーツ・レジャー分野は伸びが縮まり, 変わって一般産業分野が, 特にアジアと北米で伸び, 1998 年には現在の 2 倍強の約 1.5 万 t/年に達すると推定されている^{12,14)}。

図 7 ピッチ系および PAN 系炭素繊維の圧縮特性の比較 (佐藤ら⁵⁾)

表5 ピッチ系炭素繊維の産業分野への最近の適用例 (佐藤ら¹⁴⁾)

	産業分野	適用製品例	開発会社
構造材料	a. 航空機・宇宙	・スペースシャトル「HOPE」機体部品	・川崎重工／川崎製鉄
	b. 土木・建築	・煙突耐震補強 ・CFRP製人道橋 ・CFRP製水門	・大林組／三菱化成 ・三菱化成 ・東燃
	c. その他	・産業用長尺軽量ロール	・新日鐵グループ
機能材料	d. 余暇 (スポーツ)	・軽量ボート (超高分子量PE繊維とのハイブリット織物) ・シングルスカル (競槽艇) の軽量・高剛性化 (14.5kg→11.5kg) ・ゴルフシャフト a. ハーモテックプロHM-70/J'sメタル b. ミズノプロTi-110/-120, ミズノエクサーHM-80 ・自転車軽量フレーム ・二輪車ブレーキ ・スキーストック	・三井石油化学／新日鐵グループ ・ヤマハ発動機 ・ブリヂストンスポーツ／三菱化成 ・美津濃／三菱化成 ・吉田自転車／東燃 ・ラティード・プロ／日本石油グループ ・日信工業／三菱化成 ・米国G.S.Technology／東燃
	e. その他	・スピーカーコーン ・天体望遠鏡鏡筒	・ケンウッド／東燃 ・高橋製作所／日本石油グループ

4. 材料としての信頼性評価

4.1 評価の対象となる品質特性

ピッチ系炭素繊維はそのままというよりむしろ複合材料として使用される場合が多い。しかし、複合材料²⁹⁾は、一般に、従来から汎用的に用いられている材質的に均質な材料、例えば金属材料や高分子材料などと比較すると、技術的に素材、界面、成形加工などのかなり複雑な品質特性因子が加わるため多次元的になる。従って、製品開発に当たって、きめ細かい設計技術が必要であり、特に材料設計、構造設計および成形加工技術が相互に絡み合うので、製品が単品的になり、それだけに品質、信頼性の評価が重要課題といえる。

このような観点から、ピッチ系炭素繊維に焦点をあて、それをベースに目的形状のCFRP製品に仕上げる場合においても、原料ピッチ、繊維、プリプレグおよびCFRP成形製品のそれぞれの品質特性を正確に解析、評価することが極めて大切である。さらには、ピッチ系炭素繊維が素材として指定席を獲得し、それを確固なものとしていくためには、CFRPに代表される複合成形加工製品として航空・宇宙、鉄道を始めとする輸送分野や建築、橋梁などの建設分野、また産業機械などの一般産業分野における軽量化や高性能化への材料転換に呼応した用途開拓を図り、かつ品質とコストへのあくなき挑戦をしていく上でも、品質、信頼性の評価技術がますます重要になっていくことは確かである。それらの品質特性に影響を与える諸因子の全体像を表6に示

表6 ピッチ系炭素繊維およびその強化プラスチック（CFRP）の品質特性支配因子（佐藤³⁰⁾）

	原料ピッチ	炭素繊維	プリプレグ	複合材料
化学特性	<ul style="list-style-type: none">化学組成（C, N, H, O, S, 微量元素）平均分子構造	<ul style="list-style-type: none">化学組成（C, N, H, O, 微量元素）深さ方向分布表面分布水分 ・耐酸化性	<ul style="list-style-type: none">樹脂組成（IR, GPC）ゲルタイム揮発分	<ul style="list-style-type: none">耐環境性（吸水性, 耐薬品性）耐酸化性燃焼性
物理特性	<ul style="list-style-type: none">軟化点（SP）トルエン不溶分（TI）キノリン不溶分（QI）メンフェース含有率（MC）粘弾性挙動	<ul style="list-style-type: none">密度熱的特性（比熱, 線膨張係数, 熱伝導率）電磁気特性（電気抵抗, 磁気抵抗, ピエゾ効果）	<ul style="list-style-type: none">CF目付樹脂含有率タック性ドレープ性樹脂粘度－温度挙動	<ul style="list-style-type: none">熱的特性（T_g, 熱膨張係数）電気的特性繊維含有率（V_f）ポイド率比重
表面特性		<ul style="list-style-type: none">断面形状表面の凹凸, 粗さ, 表面積表面の結晶性, 緻密性濡れ性化学的活性, 官能基電解酸化・サイジング	<ul style="list-style-type: none">平滑性	<ul style="list-style-type: none">摩擦摩耗特性
構造特性	<ul style="list-style-type: none">メソフェースの構造	<ul style="list-style-type: none">表面欠陥と異物内部欠陥と異物結晶構造外層部と内層部の差異	<ul style="list-style-type: none">繊維配列	<ul style="list-style-type: none">破壊様相
力学特性		<ul style="list-style-type: none">引張特性圧縮特性ポアソン比		<ul style="list-style-type: none">引張特性（$0^\circ, 90^\circ$）圧縮特性（$0^\circ, 90^\circ$）せん断特性（面内, 層間）破壊靱性 ・衝撃特性疲労特性クリープ特性

す³⁰⁾。

4.2 評価手法としての新しい試み

原料ピッチからピッチ系炭素繊維、複合成形加工製品に至るまで、それぞれの品質特性を正しく評価、理解しようとする試みは従来と同様、今後とも活発に進められていくに相違ない。そして、それらの評価手法のあるものは日本工業規格（JIS）、さらには国際標準（ISO）として規格化されている。最近目についた品質特性の評価手法への新しい試みについて、いくつかの例を表7に紹介する。

5. 今後への期待と課題

5.1 技術へのさらなる挑戦

ピッチ系炭素繊維の日本の技術は、品質特性からみても世界的にトップレベルにあるが、より優れた特徴と魅力のある素材に育てていくためには、さらなる技術の向上への努力と挑戦が例えば次のような観点から期待される。

- (a) 繊維物性、特に引張強度、圧縮強度の向上：
当面の目標としては、引張強度で 500 kgf/mm²（伸びで～ 1 %）、圧縮強度で 150 ～ 170 kgf/mm²（PAN 系高強度系レベル）でありたい。そのためには、結晶の大きさ、結晶配向、結晶粒界、欠陥などの微視的結晶構造制御へのアプローチがぜひとも必要である。
- (b) 材料としての信頼性の追求、確立³⁰⁾：数多くの品質特性支配因子について、まずその解析評価技術の確立と標準化を図り、使用上の信頼性、安全性の獲得、普及のための地道な努力とたゆまぬ挑戦が必要。また、破壊ひずみや破壊靱性、さらに疲労、クリープ、衝撃各特性について堅実なデータの集積が今後とも重要とされる。

5.2 繊維機械への期待

繊維強化複合材料成形の究極の姿は、すでに試みがあるように、三次元多軸織機により near-net-shape の立体織物を製織しながら、マトリックスと

表 7 炭素繊維の品質特性評価への最近の新しい試みの例

	評価研究例	研究者	研究内容の骨子
原料 ピッチ 特性	・メソフェースの 大きさと分布	・樋口ら ^{31, 32)}	・顕微鏡視野を約25万画素に分割して自動的に解析するもので、メソフェースピッチのほか、CFRPの繊維配向などの解析にも有効。
	・ポアソン比	・Krucinskaら ³³⁾	・レーザー回折によって炭素繊維の軸方向のポアソン化を求めるもので、その正確さは5.7%.炭素繊維のポアソン化は0.26~0.28.
	・繊維の結晶 配向性	・Hamadaら ³⁴⁾	・ピッチプリカーサ繊維の繊維軸に対する分子配向の程度は、紡糸粘度や繊維径の影響を受ける。この分子配向形式は熱力学モデルによって定性的に説明される。
	・圧縮破壊ひずみ	・三輪ら ³⁵⁾	・繊維の圧縮破壊ひずみを求めることを試み、一軸配向複合材料の圧縮破壊ひずみとはほぼ等しく、複合材料は繊維の破壊によって直ちに破壊することを示した。
複 合 材 料 特 性	・圧縮特性 a. 微細構造との 関係	・Kumarら ³⁶⁾	・高弾性率繊維の圧縮強度について、繊維密度、繊維微細構造などの観点から調べ、結晶子の微細化と絡み合い構造(entangled structure), 折り重ねシート構造(folded sheet structure)が有効であることを示唆。
	b. 圧縮破壊様式 の相違の考察	・Prandyら ³⁷⁾	・PAN系は、ピッチ系より大きなひずみで破壊し、microbuckling, ないしkinking様式をとる。ピッチ系は破壊ひずみが小さく、longitudinal splitting, shearing, compression様式となる。
	・曲げ疲労挙動	・辻ら ³⁸⁾	・高弾性CFRP (一方向) の圧縮非線形弾性特性は疲労寿命を低下させない。またPAN系と比較して、3点曲げ疲労での破壊形態は類似し、疲労寿命も応力比R=0.05, 1.0で同等。
	・層間破壊靱性	・影山ら ³⁹⁾ ・田中 ⁴⁰⁾	・層間破壊靱性試験において、モードⅠでは双片持ちはり試験片が、またモードⅡでは端面切り欠き曲げ試験片が有用であることを確認。 ・モードⅡの端面切り欠き曲げ試験において、不安定な亀裂伝播を改善する方法として座標変換制御が有効であることを示した。

複合化させ、最適目的形状の複合成形製品を連続一体化して製作することにより^{41)~43)}、しかも高品質、低コストで、かつ迅速に成形できることが大切である。

(a) 従来から、CFRPを中心に平織、朱子織などの二次元強化方式が採用されているが、層間破壊靱性の問題が避けられないことから、最近では三軸織物(triaxial fabric)や三次元織

物(three dimensional fabric)も手に入るようになり、その複合成形加工技術の開発が進んでいる。

(b) 複合材料の成形加工に当たって、三次元織物で強化することによって、剝離強度、層間せん断強度(ILSS)が格段に改善され、特に7軸になると極端に等方性に近くなることが知られている⁴¹⁾。そのためには、繊維の表面処

理, サイジングを含む表面, 界面技術の確立がますます重要になるはずである。

- (c) 立体織物複合材料の開発には, 複合材料成形メーカーと織機メーカーとの共同研究が必要であるが, すでに官民共同の研究開発会社, (株)スリーディコンポリサーチ(茨城県つくば市)が設立され, 国際的にも類のないユニークな研究開発活動としてその成果が期待されている。

5.3 市場の見極めとその差別化

高性能高強度ピッチ系炭素繊維は, 競合するPAN系炭素繊維, ガラス繊維, アラミド繊維などの素材と比較しても特徴のある材料であるが, まだ開発の歴史も浅い。従って, その地位, 位置づけをできるだけ不動のものにしていくために, 技術を磨くことはもちろんのこと, 事業化の上でも一層の努力が必要とされる。

- (a) 繊維の引張強度は現在 $\sim 380 \text{ kgf/mm}^2$ のレベルに到達しているものの, この特徴を生かす用途開拓が強く要請されているが, まだかなりの時間が必要である。ピッチ系は高弾性率を発現しやすいという特徴を生かせる構造材料への用途展開が焦点であり, 例えば, 鉄道車両や土木・建築構造体などのメーカーと連携した製品の試作, 実用化への努力が大切である。
- (b) ピッチ系炭素繊維の場合, コスト競争力からみると, $300 \sim 1,000 \text{ t/年}$ の製造規模が大きな節目とされるが, そのためにはまず開発投資に見合う市場の見極めが重要な課題である。

なお, 米国ではピッチ系炭素繊維に対して政府の保護政策(The Defence Production Act Title III Program, など)があることを銘記すべきである⁴⁰⁾。

以上が, 特に高性能高強度ピッチ系炭素繊維に関して, その特性と先進複合材料への新しい取り組みの様子を中心に述べたものである。ピッチ系炭素繊維はそれに関与する研究者, 技術者にとって, 「大きな技術的な広がり, 魔力ともいえる魅力, そして永遠のロマンがある」といっても過言ではない素材に相違ない。その開発環境は前述したようにけっしてあまくはないと思われるが, 今後とも関係者が一致協力, 努力してそれを克服していけば, 近い将来必ず大きく開花する素材であることに疑いを入れない。

い。21世紀を席捲する先進素材としてぜひとも一人前に育て上げたいと願うのは筆者だけではないと思うのである。

なお, 本稿は本会第44回年次大会(1991年6月, 大阪)における総合講演(佐藤)の内容をもとに, 最新のデータを加えてまとめたものである。

参考文献

- 1) 進藤昭男;大阪工業技術試験所報告, 317号(1961)
- 2) S. Otani;Carbon, 3(1965), p. 31.
- 3) S. Otani;Bull. Chem. Soc. Jpn., 5(1972), p. 3715.
- 4) 富岡紀夫;鉄と鋼, 75(1989), p. 1418.
- 5) 佐藤公隆, 松本光昭, 吉村徳男;日本複合材料学会誌, 15(1989), p. 98.
- 6) 佐藤公隆;World Techno Trend(東レ経営研究所), 4(1989), No. 6, p. 9.
- 7) 佐藤公隆;工業材料, 38(1990), No. 5, p. 107.
- 8) 佐藤公隆;ジョイテック, (1990-9), p. 30.
- 9) 炭素繊維協会編;工業材料, 38(1990), No. 13, p. 18.
- 10) 勝田也寸志;強化プラスチック, 36(1990), p. 338.
- 11) 佐藤公隆;燃料協会誌, 70(1991), p. 99.
- 12) 佐藤公隆;新素材, 2(1991), No. 9, p. 43.
- 13) 佐藤公隆;高分子学会第14回繊維材料研究会講座(1991. 6:東京)講演要旨集, p. 13.
- 14) 佐藤公隆, 富岡紀夫;2nd Jpn. Intern. SAMPE Sym. & Exhi. (1991. 12)ガイドブック論文集, p. 19.
- 15) 松井醇一;炭素繊維の展開と評価方法, リアライズ社(1989), p. 9.
- 16) W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman;Nature, 347(1990), p. 354.
- 17) D. D. Edie (Clemson Univ.);私信(1989)
- 18) W. S. Williams, D. A. Steffens and R. Bacon;J. Appl. Phys., 41(1970), p. 4893.
- 19) 進藤昭男;カーボンファイバ(島村昭治編), オーム社(1984), p. 26.
- 20) S. Chwastiak, J. B. Barr and R. Didchenko;Carbon, 17(1979), p. 49.
- 21) 例えば, 植田昭夫;繊維機械学会誌, 44(1991), p. 133.
- 22) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain and H. A. Goldberg;Graphite Fibers and Filaments, Springer-Verlag(1988), p. 49.の作図を参考にピッチ系, PAN系の最新データをプロットしたもの。
- 23) 東邦レーヨン;ベスファイト技術資料, No. 3-1(1989. 9)
- 24) 例えば, Performance Materials(March 28, 1991)など。
- 25) 森田幹郎, 金原 勲, 福田 博;複合材料, 日刊工業新聞社(1988), p. 86.
- 26) 日仏友好のモニュメント日本委員会準備会編;日仏友好のモニュメント(1989. 5. 10);化学工業日報(1990. 1. 10)など。
- 27) U. Meier;Proc. Mater. Select. & Design(1985), p. 145.
- 28) C. L. Segal;Proc. 1st Jpn. Intern. SAMPE Sym. (1989), p. 1188.
- 29) 文献(25), p. 204.
- 30) 佐藤公隆;金属(臨時増刊号)(1991. 8), p. 115.
- 31) 樋口雅一, 砂子洋文, 富岡紀夫, 川辺正直, 木村正生;第15

回液晶討論会講演予稿集 (1989), p. 76.

- 32) 樋口雅一, 砂子洋文, 富岡紀夫, 藤本研一; 第16回炭素材料学会年会要旨集 (1989), p. 182.
- 33) I. Krucinska and T. Stypka; Compo. Sci. Techn., 41 (1991), p. 1.
- 34) T. Hamada, M. Furuyama, Y. Sajiki and T. Tomioka; J. Mater. Res., 5 (1990), p. 1271.
- 35) 三輪 実, 津島栄樹, 高安 潤; 繊維学会誌, 47 (1991), p. 171.
- 36) S. Kumar, W. W. Adams and T. E. Helminiak; J. Rein. Plast. Compo., 7 (1988), p. 108.
- 37) J. M. Prandy and H. T. Hahn; Proc. 35 th Intern. SAMPE Sym., (1990), p. 1657.

38) 辻 信之, 久保村健二; 材料, 印刷中.

- 39) 影山和郎, 金原 勲, 大沢 勇, 北條正樹; 日本造船学会論文集, 第168号, (1990), p. 497.
- 40) 田中 潔; 日本複合材料学会研究発表講演会予稿集 (1991), p. 31.
- 41) 村山邦彦, 八田博志; 日本複合材料学会誌, 15 (1989), p. 11.
- 42) 福多健二; 炭素繊維協会第4回複合材料シンポジウム (1991, 3; 東京) テキスト, p. 27.
- 43) 日経ニューマテリアル (1990, 5, 28), p. 98.
- 44) D. S. Hager and D. L. Schmidt; Proc. 34 th Intern. SAMPE Sym., (1989), p. 178.

佐藤 公隆 (さとうきみたか)
東京理科大学理学部卒, 理学博士, 技術士 (応用理学部門), 昭和37年八幡製鐵 (現・新日本製鐵) 入社, 東京研究所, 基礎研究所 (主として材料解析評価), 経営企画部 (総合化学事業企画推進), 新素材事業本部 (ピッチ系炭素繊維およびその先進複合材料の事業開発推進), 先端技術研究所を経て, 平成4年から現職。[主要業務内容] 各種材料の高度解析評価とその受託事業の推進。 (㈱日鐵テクノリサーチ, 〒211 川崎市中原区井田1618, TEL. 044-751-1400, FAX. 044-777-7338)

富岡 紀夫 (とみおかただお)
東北大学大学院工学研究科 (応用化学専攻) 修士課程修了, 昭和40年八幡化学 (現・新日鐵化学) 入社, 高圧ガス工場 (アンモニア, メタノール合成), 昭和46年11月技術研究所, 昭和56年7月新日本製鐵・基礎研究所 (現・先端技術研究所) に派遣, ピッチ系炭素繊維の製造プロセス開発, 物性向上研究に従事, 平成4年4月より現職。 (東北協和カーボン㈱, 〒981-35 宮城県黒川郡大郷町川内字中坪山62-6, TEL. 022-359-2611, FAX. 022-359-2615)

＜投稿歓迎＞

繊維工学編集委員会では, 下記のような種類の原稿の投稿を歓迎します。学問的, 技術的知見, 経験などで, 公開できるものはできるだけ多く「繊維工学」誌上にご発表いただき, 会員の相互啓発, 我国の学界, 産業界の発展に寄与されることを希望します。

総 説: 提案, 意見, 批評等の論説および研究, 技術, 経済等の総合的な記事

技術解説: 繊維工業分野に直接あるいは間接に関係する考察, 改良, 工夫等を含む内外の工業技術, 重要トピックス等の解説記事

研究解説: 研究論文の平易な解説記事

講 義: 系統的でまとまった知識を与える記事

資 料: 調査, 解説等の技術的に価値ある資料

製品紹介: 技術的に優れた製品の紹介

報告記: 学校, 研究所, 会社等の見学記録, 対談,

てい談, 座談会および研究会等の報告記事と記録その他

投稿後の原稿の取り扱い

1. 原稿の採否, 分類等については繊維工学編集委員会で決定します。また, 依頼あるいは投稿された原稿は専門分野の査読委員が査読し訂正を求めることがあります。
2. 校正は原則として初校で1回お願いします。
3. 版權は本会に属します。